

Notas acerca del CLOPPA para el acoplamiento

Student name: *Daniel F. E. Bajac*

Professor: *Dr. Gustavo A. Aucar*

Due date: *6 de julio del 2022*

Camino de acoplamiento en C_2H_6

Acoplamiento utilizando todos los orbitales moleculares ocupados y virtuales. Se analiza utilizando el programa *pyPPE* los diferentes mecanismos que contribuyen al acoplamiento entre espines nucleares $J_{ia,jb}$ a saber, los dependientes del espín nuclear Fermi-Contact (FC) y Spin Dependiente (SD) y el independiente del espín electrónico Paramagnetic Spin Orbital (PSO), variando el ángulo diedro entre dos hidrógenos separados por tres enlaces. Para dicho cálculo se utilizó la aproximación CLOPPA [1] con orbitales moleculares previamente localizados con las transformaciones de Pipek-Mezey, implementados en el código *pySCF*

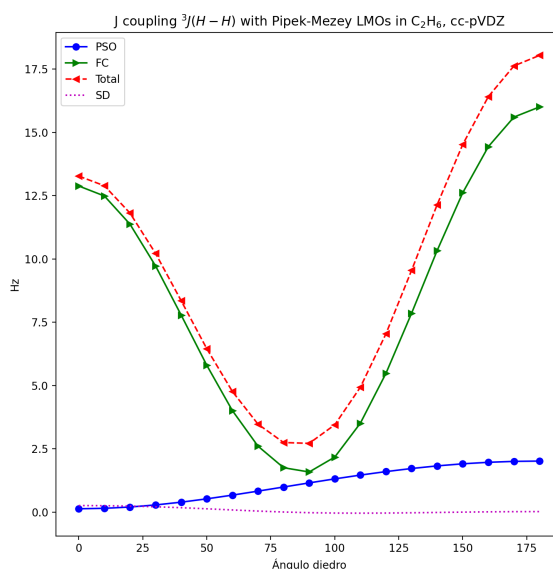


Figure 1: Mecanismos que contribuyen al acoplamiento $J(H-H)$ del C_2H_6 , utilizando el método CLOPPA

donde se observa, en principio, que el acoplamiento entre los hidrógenos cumple con la regla de Karplus, la regla empírica que relaciona el acoplamiento entre que la contribución SD y PSO son pequeñas comparadas con el acoplamiento total, y que el mecanismo FC tiene la mayor contribución al mismo. Es importante mostrar que los resultados obtenidos son similares a los encontrados con el programa Dalton, utilizando orbitales moleculares canónicos.

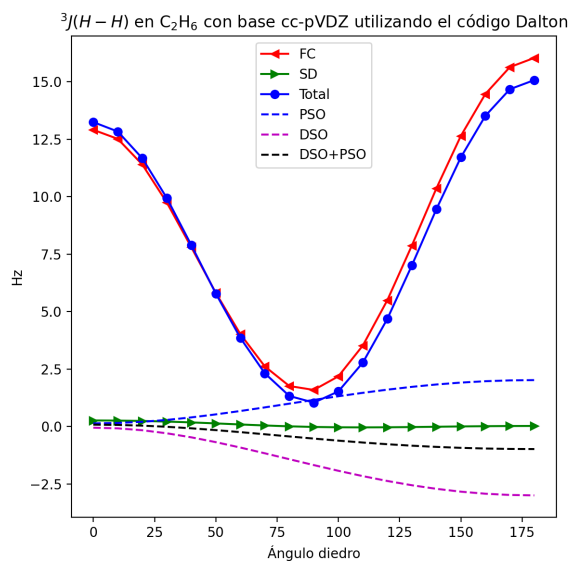


Figure 2: Mecanismos que contribuyen al acoplamiento $J(H-H)$ del C_2H_6 , utilizando orbitales moleculares canónicos

Eligiendo caminos de acoplamiento con diferentes LMOs ocupados y todos los virtuales. En ésta sección se muestran los valores del acoplamiento J utilizando diferentes LMOs ocupados y todos los LMOs virtuales. Se busca cuáles son los orbitales moleculares i, j que más contribuyen a la propiedad $J(H-H)_{ia,jb}$, siendo $i, j(a, b)$ orbitales moleculares ocupados (desocupados). Se utilizó un módulo del código *pySCF* que nos permite conocer la contribución porcentual de algún orbital atómico a cada orbital molecular. En ese contexto, $H3_1s$ indica que ese LMO tiene mayoría de OA 1s del hidrógeno, $O2_1s$, significa que ese LMO tiene alta contribución del OA 1s del oxígeno.

El Orbital molecular localizado que más contribuye a ${}^{FC}J_{ij}(H-H)$ es aquel con una alta contribución del OA 1s del hidrógeno y 2pz del oxígeno, y se calcula la contribución a la propiedad fijando ambos orbitales en los átomos por separado, y también juntos. Es decir, fijando el orbital i en el hidrógeno 1, luego en el hidrógeno 2, y luego en ambos.

Figure 3: Orbitales Moleculares Localizados que más contribuyen a ${}^{FC}J_{ij}$

Donde se observa que el camino con i y j centrado cada uno en su átomo es el de mayor contribución, los caminos donde i y j se encuentran en el mismo enlace, no es despreciable y ambos siguen la regla de Karplus, y es interesante observar que la suma de éstas contribuyen al valor final de ${}^{FC}J(H_1 - H_2)$

Caminos de acoplamiento ${}^{FC}FC_{ia,jb}$. Teniendo en cuenta que ahora conocemos cuáles son los orbitales moleculares localizados que más contribuyen a la propiedad, se busca cuáles son los LMOs virtuales que más contribuyen. Éstos son los 1s, 2s y 2pz centrados en los hidrógenos (ver apéndice)

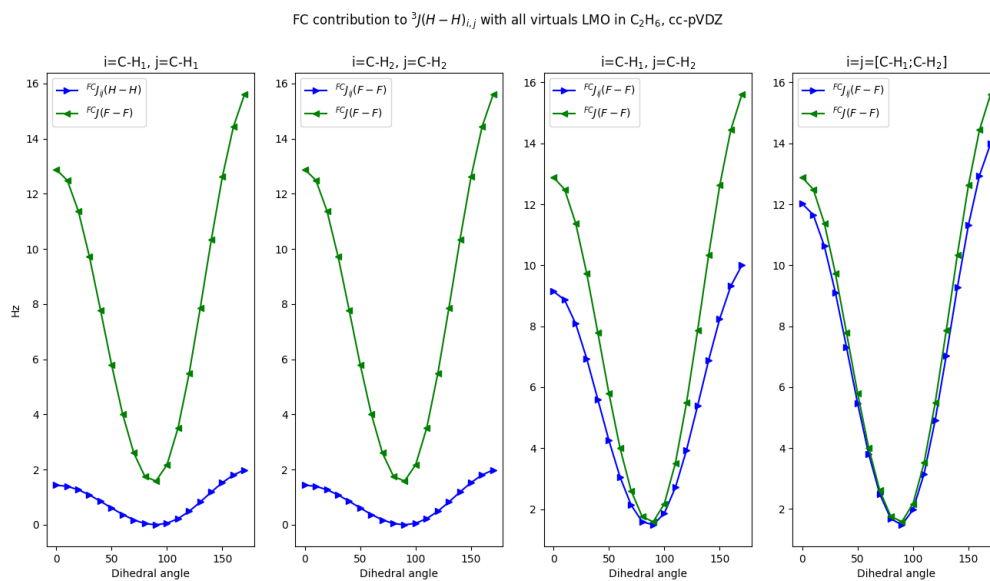


Figure 4: Diferentes caminos de acoplamiento a ${}^{FC}J_{ij}(H_1 - H_2)$ y sus contribuciones a ${}^{FC}J(H - H)$

References

- [1] Ruiz de Azua; Giribet; Vizioli; Contreras. In: *Journal of Molecular Structure* 444 (1998), p. 221101.

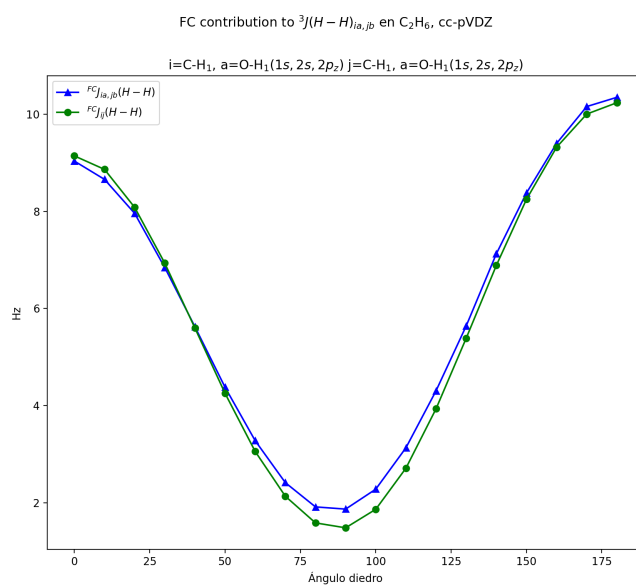


Figure 5: Contribución de los LMOs $1s, 2s, 2p_z$ a ${}^{FC}J_{ij}(H_1 - H_2)$